

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-026771

(43)Date of publication of application : 30.01.2001

(51)Int.Cl.

C09K 3/14
B24B 37/00
C01B 33/18
H01L 21/304
H01L 21/306

(21)Application number : 11-202181

(71)Applicant : FUJIMI INC

(22)Date of filing : 15.07.1999

(72)Inventor : TAMAI KAZUMASA
INA KATSUYOSHI**(54) PRODUCTION OF COMPOSITION FOR POLISHING****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a polishing composition in which the dispersibility of fumed silica as abrading particles is good over a long period and which has an excellent polishing performance.

SOLUTION: This method for producing a polishing composition comprises adding and mixing fumed silica to water preliminarily adjusted to pH 2 to 4 until giving a fumed silica concentration of 40 to 60 wt.%, while adding a high shear force, adding water to adjust the viscosity of the mixture to a range of 2 to 10,000 cPs, stirring the mixture in a low shearing state for at least 5 min, adding water until giving a fumed silica concentration of 10 to 38 wt.%, and further adding a base under vigorously stirring until giving a pH value of 9 to 12.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3721497

[Date of registration]

22.09.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-26771

(P2001-26771A)

(43) 公開日 平成13年1月30日 (2001.1.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 D 3 C 0 5 8 5 5 0 Z 4 G 0 7 2
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	H 5 F 0 4 3
C 0 1 B 33/18		C 0 1 B 33/18	
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 D
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-202181

(22) 出願日 平成11年7月15日 (1999.7.15)

(71) 出願人 000236702

株式会社フジミインコーポレーテッド
愛知県西春日井郡西枇杷島町地領2丁目1
番地の1

(72) 発明者 玉井 一誠

愛知県西春日井郡西枇杷島町地領2丁目1
番地の1 株式会社フジミインコーポレー
テッド内

(74) 代理人 100061273

弁理士 佐々木 宗治 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 研磨用組成物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 長期間に亘って砥粒であるフュームドシリカの分散性が良好で、かつ優れた研磨性能を有する研磨用組成物の製造方法を提供する。

【解決手段】 予めpHを2~4に調整した水中に、高剪断力を与えつつ、フュームドシリカの濃度が40~60wt%になるまで添加・混合し、次いで水を加えて粘度が2~10000cpsの範囲内になるように調整し、これを低剪断状態で少なくとも5分間攪拌し、フュームドシリカの濃度が10~38wt%になるまで水を加え、さらに強攪拌下でpHが9~12になるまで塩基性物質を加える製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 予めpHを2～4に調整した水中に、高剪断力を与えつつ、濃度が40～60wt%になるまでフュームドシリカを添加・混合し、次いで水を加えて粘度が2～10000cpsになるように調整し、これを低剪断状態で少なくとも5分間攪拌し、フュームドシリカの濃度が10～38wt%になるまで水を加え、さらに強攪拌下でpHが9～12になるまで塩基性物質を加えることを特徴とする研磨用組成物の製造方法。

【請求項2】 半導体デバイスの平坦化工程に用いられる研磨用組成物を製造することを特徴とする請求項1記載の研磨用組成物の製造方法。

【請求項3】 pHを2～4に調整する酸性物質として、塩酸を用いることを特徴とする請求項1または2に記載の研磨用組成物の製造方法。

【請求項4】 比表面積が70～110m²/gで、かつ、嵩密度が70g/L以上のフュームドシリカを水中に分散させることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか記載の研磨用組成物の製造方法。

【請求項5】 前記塩基性物質として、水酸化カリウムまたは水酸化アンモニウムのいずれかを用いることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか記載の研磨用組成物の製造方法。

【請求項6】 強攪拌下で塩基性物質を加えた後、目開き10μm以下のフィルターで濾過することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか記載の研磨用組成物の製造方法。

【請求項7】 平均凝集粒子径を100～180nmとする研磨用組成物を製造することを特徴とする請求項1乃至6のいずれか記載の研磨用組成物の製造方法。

【請求項8】 製造直後の0.5μm以上の凝集粒子数を500000個/0.1mL以下とする研磨用組成物を製造することを特徴とする請求項1乃至7のいずれか記載の研磨用組成物の製造方法。

【請求項9】 製造後、室温にて30日間放置した後の0.5μm以上の凝集粒子数が、製造直後の数の2倍以内とする研磨用組成物を調整することを特徴とする請求項1乃至8のいずれか記載の研磨用組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、研磨用組成物の製造方法に係り、さらに詳しくは、半導体デバイスの製造における平坦化工程、特に層間絶縁膜の平坦化に好適な研磨用組成物の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年のコンピューターを始めとする所謂ハイテク製品の進歩は目覚ましく、これに使用される部品、例えばULSIなどのデバイスは、年々高集積化・高速化の一途を辿っている。これに伴い、半導体デバイスのデザインルールは年々微細化が進み、デバイス製造

プロセスでの焦点深度は浅くなり、パターン形成面に要求される平坦性は厳しくなっている。また、配線の微細化による配線抵抗の増大に対処するため、デバイスの多層化による配線長の短縮が行われてきているが、形成されたパターン表面の段差が多層化の障害として問題化してきている。

【0003】このようなデバイスの微細化および多層化を行うに当たっては、そのプロセス中で段差を取り除くための表面の平坦化を行うことが必要であり、この手法として、これまではスピニングラス、レジストエッチバッチおよびその他の平坦化法が用いられていた。

【0004】しかしながら、これらの手法では、部分的な平坦化は可能であるが、次世代のデバイスに要求されるグローバルプレナリゼーション（完全平坦化）を達成するには困難な状況であるため、機械的研磨と化学的研磨とを組み合わせたメカノケミカル研磨加工による平坦化（Chemical Mechanical Polishing、以下CMPという）が主流となってきた。

【0005】このCMPは、一般的には水中に砥粒およびある種のケミカル成分を含んだ懸濁物（研磨用組成物、一般にはスラリーという）を用いて実施され、砥粒としては、アルミナ、セリア、シリカ、などが一般的に用いられている。その中で、アルミナおよびセリアは、その比重が大きいため、研磨用組成物中で沈澱しやすく分散性に問題があった。また、研磨用組成物中に凝集物が発生しやすいため、被研磨物表面に多数の研磨傷（以下スクラッチという）を発生させやすいという欠点がある。

【0006】シリカは、その製造方法により、コロイダルシリカ、フュームドシリカ（発煙シリカともいう）およびその他のものがある。コロイダルシリカは、ケイ酸ナトリウムをイオン交換して得られた超微粒子コロイダルシリカを粒子成長させるか、アルコキシシランを酸またはアルカリで加水分解することにより製造されるのが一般的である。このような湿式法により製造されるコロイダルシリカは、通常、一次粒子または二次粒子の状態で水中に分散したスラリーとして得られる。このためコロイダルシリカは、研磨用組成物における砥粒の分散性は優れているが、得られる機械的研磨速度には限界がある。一方、フュームドシリカは、四塩化ケイ素、水素および酸素を燃焼させることにより製造されるものである。気相法により製造されるこのフュームドシリカは、一次粒子が三次元的に数個～数十個集まった鎖構造の二次粒子を形成しており、金属不純物の含有量が比較的小さいという特徴を有する。そして、研磨用組成物の製造工程において、このフュームドシリカを水中に分散させたとしても、一次粒子が完全に単分散した状態にはならず、その結果、優れた機械的研磨速度を得ることができない。

【0007】このようなフュームドシリカを用いた研磨用組成物はいくつか提案されており、その一例として例えば特開平3-60420号公報および特開平3-50112号公報に開示された発明が挙げられる。特開平3-60420号公報に開示されたフュームドシリカの水性コロイド分散液（以下従来例1という）は、フュームドシリカ、酸および安定剤の水性コロイド分散液であって、水中に分散された、少なくとも約40wt%のフュームドシリカ、フュームドシリカの重量基準で約0.0025~0.05wt%の量の酸、および分散液のpHを約7.0~12.0に上げるのに十分な安定剤を含んでなるものである。また、特開平3-50112号公報に開示された発煙シリカの水性コロイド分散液（以下従来例2という）は、少なくとも約35wt%の発煙シリカを水中に分散してなる非安定化剤含有水性コロイド分散液において、その分散液が安定かつ非ダイラタンシー性であるものである。

【0008】そして、従来例1および従来例2は、いずれも分散性に優れ少なくとも1日間はゲル化しない安定なものであって、低粘度で非ダイラタンシー性を有する研磨用組成物を得ようとするものである。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】ここで、本発明者らは、前記従来例1および従来例2に基づき、それらの推奨条件を採用してフュームドシリカを用いた研磨用組成物の調製を試みた。しかしながら、いずれの場合もその調製過程において、フュームドシリカの凝集が生じ、極端な場合には研磨用組成物がゲル化してしまい、得られた組成物も半導体デバイスの製造には適したものではなかった。さらに、凝集またはゲル化が生じにくい条件、すなわち、前記従来例1および2における最低シリカ濃度で調製を試みたが、調製直後よりフュームドシリカの凝集または研磨用組成物のゲル化が発生してしまい、得られた組成物を用い研磨した結果、スクラッチが多発し、研磨速度も不安定であるという欠点を有し、研磨には適したものとは言えなかった。

【0010】この不安定さをもたらす原因について、本発明者らは以下のように考える。一般にフュームドシリカは鎖構造の二次粒子を形成し、その表面は概して疎水性であるため、直ぐには水に馴染み難い。しかし、水に接していれば次第にその表面に水酸基が形成され親水性の表面に変化するが、単に水に馴染んだとしても、形成された水酸基はお互いが結合（水素結合または脱水縮合と推定される）し、最終的にはゲル化してしまう。よって、上記従来例1および2に基づいて調製された研磨用組成物は、確かに短時間であれば安定な分散状態が得られるが、長期間その分散性を維持することは困難である。すなわち、上記従来例1および従来例2の発明は、砥粒であるフュームドシリカの表面を酸性領域において安定化させる過程を省いているために、その不安定な表

面状態が研磨用組成物のゲル化を促進していると思われる。

【0011】本発明は、前記のような課題を解決するためになされたもので、長期間に亘って砥粒であるフュームドシリカの分散性が良好で、かつ優れた研磨性能を有する研磨用組成物の製造方法を提供することを目的としたものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】発明者らは、前記のような状況を鑑み、鋭意研究を行った結果、フュームドシリカを水中で長期間安定に分散させるために、フュームドシリカの凝集または研磨用組成物のゲル化を抑制するような表面状態形成技術が必要となることを知得し、その製造方法を確立した。すなわち、本発明に係る研磨用組成物の製造方法は、予めpHを2~4に調整した水中に、高剪断力を与えつつ、フュームドシリカの濃度が40~60wt%になるまで添加・混合し、次いで水を加えて粘度が2~10000cpsの範囲内になるように調整し、これを低剪断状態で少なくとも5分間攪拌し、フュームドシリカの濃度が10~38wt%になるまで水を加え、さらに強攪拌下でpHが9~12になるまで塩基性物質を加えることを特徴とするものである。

【0013】また、本発明に係る研磨用組成物の製造方法は、半導体デバイスの平坦化工程に用いられる研磨用組成物の製造に関するものである。

【0014】さらに、本発明に係る研磨用組成物の製造方法は、pHを2~4に調整する酸性物質として、塩酸を用いることを特徴とするものである。

【0015】本発明に係る研磨用組成物の製造方法は、比表面積が70~110m²/g、かつ、高密度が70g/L以上のフュームドシリカを水中に分散させることを特徴とするものである。

【0016】また、本発明に係る研磨用組成物の製造方法は、塩基性物質として、水酸化カリウムまたは水酸化アンモニウムのいずれかを用いることを特徴とするものである。

【0017】本発明に係る研磨用組成物の製造方法は、強攪拌下で塩基性物質を加えた後、目開き10μm以下のフィルターで濾過することを特徴とするものである。

【0018】本発明に係る研磨用組成物の製造方法は、研磨用組成物中のフュームドシリカの平均凝集粒子径が100~180nmとすることを特徴とするものである。

【0019】また、本発明に係る研磨用組成物の製造方法は、製造直後における0.5μm以上のフュームドシリカの凝集粒子数が500000個/0.1mL以下とすることを特徴とするものである。

【0020】さらに、本発明に係る研磨用組成物の製造方法は、製造後、室温にて30日間放置した時に、0.5μm以上のフュームドシリカの凝集粒子数が、製造直

後におけるその2倍以内とすることを特徴とするものである。

【0021】以下、本発明をさらに詳細に説明する。なお、以下の説明は本発明の理解を容易にするためのものであり、本発明を限定するものではない。

【0022】本発明に係る研磨用組成物の砥粒としては、比表面積は $70 \sim 110 \text{ m}^2/\text{g}$ で、かつ、嵩密度は 70 g/L 以上のフュームドシリカを使用する。

【0023】本発明における比表面積は、いわゆる窒素吸着法(BET法)によって測定される値を意味し、この比表面積はそのまま一次粒子径を意味する。すなわち、本発明に係るフュームドシリカの一次粒子径は、一次粒子径 $=2727/(\text{比表面積})$ の式により求められるもので、比表面積 $70 \sim 110 \text{ m}^2/\text{g}$ のフュームドシリカの一次粒子径は $24 \sim 39 \text{ nm}$ となる。この比表面積または一次粒子径は、研磨性能に大きな影響を与えるものである。よって、比表面積 $70 \sim 110 \text{ m}^2/\text{g}$ のフュームドシリカを用いて本発明の製造方法により調製した研磨用組成物を使用することにより、良好な研磨速度を得ることができ、またスクラッチを抑制することもできる。

【0024】なお、比表面積が $70 \text{ m}^2/\text{g}$ に満たない場合、換言すれば、一次粒子径が 39 nm を越えた場合は、研磨速度は充分であるが、スクラッチが発生し易くなり好ましくない。また、比表面積が $110 \text{ m}^2/\text{g}$ を越える場合、換言すれば、一次粒子径が 24 nm に満たない場合は、スクラッチはほとんど発生しないが、研磨速度が低下してしまい実用的でない。

【0025】また、本発明における嵩密度は、一定容器内に単に注いだ場合のフュームドシリカの重量を表す。現象的に説明すれば、嵩密度はフュームドシリカの一次粒子の絡み度合いを表し、嵩密度が小さい場合は絡み度合いが疎であり、嵩密度が大きい場合は絡み度合いは密である。本発明に係る製造方法を用いて研磨用組成物を製造する場合、フュームドシリカの嵩密度、つまり一次粒子の絡み度合いは、フュームドシリカの分散工程および最終的に製造される研磨用組成物の品質に影響を与える。つまり、 70 g/L 以上の嵩密度のフュームドシリカを用いることにより、水に馴染みやすく水中への分散が効率的に進むため、フュームドシリカの解し(ほぐし)および解砕が容易となる。

【0026】なお、嵩密度が 120 g/L より大きなフュームドシリカは一般に市販されていないが、 $70 \sim 120 \text{ g/L}$ の嵩密度のフュームドシリカと同様、容易に解しおよび解砕ができ良好な研磨用組成物を調製できるものと推察される。また、嵩密度が 70 g/L より小さい場合は、水に馴染みにくく水中への分散が効率的に進まないため、フュームドシリカの解しおよび解砕が難しくなり、その結果、研磨用組成物の分散性を阻害したり、スクラッチを発生させることがあり好ましくない。

【0027】本発明に係る研磨用組成物の製造方法においては、まず、予めpHを2～4に調整した水を用意する。一般的にフュームドシリカは、塩素を含む化合物を原料としているため、粒子表面および内部に塩素が残留している場合が多い。したがって、水との接触が進むに従い、残留塩素が水中に溶出し、最終的に混合物全体のpHは低くなる。しかしながら、予めpHを低く調整しない場合、つまりpHが4を越える水を用いた場合は、フュームドシリカを水に添加した直後の混合物のpHはほぼ中性であるため、フュームドシリカの表面は非常に不安定な状態となる。このため、フュームドシリカが凝集したり、極端な場合には研磨用組成物はゲル化することがあり、製品寿命が短くなったり、スクラッチが発生し易くなる。逆に、予めpHを2～4に調整した水を用いた場合は、最終的に形成されるフュームドシリカの表面は非常に安定な状態となり、保存中においてフュームドシリカの凝集または研磨用組成物のゲル化を抑制することができる。但し、pHを極端に低く調整する、つまりpHが2に満たないように調整する場合は製造装置が腐食しやすいという問題が生じるとともに、後に塩基性物質を加えpHを9～12に調整する際に多量の塩基性物質を要し、研磨性能、廃棄および取扱者の安全性において問題が生じるので好ましくない。

【0028】pH2～4の調整においては、硝酸、酢酸、クエン酸、酒石酸、マロン酸またはその他の酸性物質から選ばれる少なくとも1種類を用いることにより容易に行うことができ、また研磨用組成物中におけるフュームドシリカの表面状態の安定化にその効果を発揮する。しかし、原料であるフュームドシリカには、前記のように微量ではあるが塩素が残留していることが多く、塩酸以外の酸性物質を混合させると複数の酸性物質が混在することになる。その結果、pHの調整が困難となったり、複数の電解質が混在することによりフュームドシリカの表面状態を不安定にするおそれがある。よって、pHを調整する酸性物質としては塩酸を用いることが好ましい。

【0029】本発明に用いる水としては、工業用水、市水、脱イオン水、イオン交換水、蒸留水、純水および超純水のいずれをも使用することは可能であるが、研磨用組成物の安定性、および半導体デバイスの製造プロセスにおいて金属不純物が敬遠されることを考慮すると、不純物を極力排除した脱イオン水、イオン交換水、蒸留水、純水および超純水などを使用するが好ましい。

【0030】次に、本発明に係る研磨用組成物の製造方法においては、予めpHを2～4に調整した水中に、濃度が $40 \sim 60 \text{ wt}\%$ 、好ましくは $45 \sim 52 \text{ wt}\%$ になるまでフュームドシリカを添加し、第1の混合物を調製する。フュームドシリカを前記濃度とすることにより、調製された第1の混合物は流動性が極めて少ない高粘度の状態となる。この状態で外部からの力により強制

的に混合することによって、フュームドシリカには高剪断力が常に加えられることとなり、フュームドシリカの粒子が形成する三次元的な鎖構造が部分的に切断されることによりフュームドシリカが解れ、解砕され、その平均凝集粒子径は小さくなる。

【0031】なお、フュームドシリカの濃度が40wt%未満の場合は、前記第1の混合物の粘度は低くフュームドシリカの二次粒子に高剪断力が加わらないため、フュームドシリカを解し、解砕することが困難となる。また、フュームドシリカの濃度が60wt%を越える場合は、第1の混合物の流動性はなくなり、実質固体状態となる。その結果、フュームドシリカを解し、解砕するのが困難となる。

【0032】次いで、水を加えて第1の混合物の粘度が2~10000cpsとなるように第2の混合物を調製し、その第2の混合物を低剪断状態で少なくとも5分間攪拌する。

【0033】第1の混合物に水を加えることにより第2の混合物の粘度は低下し、フュームドシリカに高剪断力が加わらない低剪断状態となる。低剪断状態とは混合物がほぼニュートン流体物性を示す低粘度で、前記したフュームドシリカ粒子の鎖構造が切断されず、平均凝集粒子径が変化しない状態をいい、この低剪断状態で高速攪拌することにより混合物内部におけるフュームドシリカが均一に分散する。なお、本発明における粘度は、25℃でBrookfield viscometer (条件: 30rpm, spindle 64) を用いて測定した値である。

【0034】本工程の重要な点は、前記低剪断下で高速攪拌し、フュームドシリカを一旦酸性領域で安定化させることである。少なくともこの攪拌を5分間行うことにより、フュームドシリカの二次粒子は十分に分散し、その表面は、酸性下の安定状態に変化する。したがって、この攪拌が5分間に満たない場合は、フュームドシリカの表面状態が不安定なまま次工程に進むことになり、結果として、研磨用組成物の分散性を阻害する。

【0035】また、第1の混合物に水を加えない場合、あるいは、調製された第2の混合物の粘度が10000cpsより高い場合は、フュームドシリカの二次粒子は十分に分散した状態には至らず、その結果、フュームドシリカ粒子の表面は不安定な状態のまま維持されることになる。逆に、第1の混合物に大量の水を加え、調製された第2の混合物の粘度を2cps未満に下げた場合は、フュームドシリカの二次粒子は十分に分散し、フュームドシリカ粒子の表面も安定化するが、研磨用組成物中におけるフュームドシリカの濃度が約10wt%未満となり、十分な研磨性能が得られず好ましくない。

【0036】前記のように低剪断状態で少なくとも5分間攪拌した第2の混合物に、水を加えてフュームドシリカ濃度が10~38wt%、好ましくは15~30wt

%となるように第3の混合物を調製し、強攪拌下でその第3の混合物のpHが9~12になるまで塩基性物質を加えて研磨用組成物を調製する。

【0037】水中に分散しているフュームドシリカは、一般的に低pH領域または高pH領域であればほぼ安定した分散状態を維持することができるが、中性領域では不安定になりフュームドシリカが凝集したり研磨用組成物がゲル化することが知られている。本発明もこの現象をできる限り回避するため、前記のような工程を行う。すなわち、混合物をpH2~4の酸性領域における安定状態からpH9~12のアルカリ性領域における安定状態に移行させるが、途中フュームドシリカ粒子が再凝集しないように、強攪拌下で、できる限り素早く塩基性物質を添加し、不安定状態(中性状態)を短時間で通過させるものである。

【0038】そして、第2の混合物にフュームドシリカの濃度が10~38wt%になるまで水を加えるのは、高濃度状態で中性領域を通過することを回避し、フュームドシリカの粒子が再凝集するのを極力抑制するためである。つまり、フュームドシリカの濃度が38wt%を越えた場合は、フュームドシリカの粒子が再凝集し易くなり好ましくない。また、フュームドシリカの濃度が10wt%に満たない場合は、研磨用組成物中のフュームドシリカの濃度が低くなり、その結果、十分な研磨性能を得られなくなるため好ましくない。

【0039】また、第3の混合物に添加する塩基性物質としては、水酸化カリウムまたは水酸化アンモニウムのいずれかを用いる。

【0040】さらに、本発明に係る製造方法においては、強攪拌下で塩基性物質を加えた後に、目開き10μm以下のフィルターで濾過する工程を加えることができる。これは、フィルターで濾過することによって製造工程で進入した異物やフュームドシリカの凝集粒子を排除するものである。なお、フィルター型式としてはアブソリュート型であることが好ましい。この型式のフィルターを用いることにより捕獲したい異物または粒子の径を容易に選択することが可能となる。

【0041】また、フィルターの目開きは、被研磨物に発生するスクラッチと研磨用組成物の生産性の兼ね合いにより決定される。従って、より目開きの細かいフィルターを使用することによりスクラッチは減少するが、フィルターの目詰まりが頻繁に発生し生産性が低下することがある。本発明者らの検討によれば、目開き10μm以下のフィルターを使用すれば、問題となるようなスクラッチを除去することが可能である。逆に、目開き10μmを越えるフィルターを用いた場合は、問題となるようなスクラッチが発生しやすくなり好ましくない。なお、このフィルターによる濾過工程は、研磨用組成物製造直後に実施してもよく、あるいはその使用直前に実施してもよい。また、その両方で実施しても構わない。

【0042】本発明に係る製造方法によって製造される研磨用組成物においては、そのフュームドシリカの平均凝集粒子径が100～180 nmである。本発明における平均凝集粒子径は、MATEC APPLIED SCIENCES社製 CHDF-2000によって測定されるものである。

【0043】平均凝集粒子径は、前記の高剪断下での混合時に制御される。すなわち、高剪断力を与え混合することにより、フュームドシリカ粒子の三次元的な鎖構造が部分的に切断され、フュームドシリカの二次粒子が解され、解砕される。この解しおよび解砕の程度により研磨用組成物の平均凝集粒子径が決定される。平均凝集粒子径が100～180 nmの範囲内とすることにより、研磨用組成物は良好な研磨性能および分散性を発現する。つまり、平均凝集粒子径が180 nmより大きい場合は、研磨速度は向上するが、研磨用組成物の分散性を阻害するとともに問題となるようなスクラッチが発生し易くなり好ましくない。逆に、凝集粒子径が100 nmより小さい場合は、分散性は改善されるが、研磨速度が低下する傾向があり好ましくない。

【0044】また、前記のように調製された研磨用組成物においては、その砥粒であるフュームドシリカのうち、大きさが0.5 μm以上の凝集粒子（以下巨大凝集粒子という）の数が製造直後で500000個/0.1 mL以下であり、さらに、製造後、室温にて30日間放置した後の巨大凝集粒子の数が、製造直後の数の2倍以内である。本発明における巨大凝集粒子の数は、Particle Sizing System社製 Accusizer model 780によって測定された値である。

【0045】前記のようにフュームドシリカが水中に分散された混合物では、時間とともにフュームドシリカ表面の水酸基が水素結合または脱水縮合するため、フュームドシリカが凝集・沈殿または研磨用組成物がゲル化してしまう。この現象は、巨大凝集粒子数の増加となって現れ、また、この巨大凝集粒子が研磨時にスクラッチの発生原因となる。したがって、製造時はもちろん、製造後においても巨大凝集粒子の数は極力少ないことが好ましい。

【0046】さらに、本発明に係る製造方法によって調製される研磨用組成物は、半導体デバイスの製造工程における平坦化、特に層間絶縁膜の平坦化に好適である。なお、絶縁膜は、その成膜方法により、例えば熱酸化膜、プラズマ酸化膜およびその他のものがあるが、本発明の製造方法による研磨組成物の研磨対象として特に限定されない。なお、調製された研磨用組成物を使用する場合は、一般にフュームドシリカの濃度が10～15 wt %になるように希釈して使用される。

【0047】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態につい

て、実施例を用いて具体的に説明する。なお、本発明はその要旨を越えない限り、以下に説明する実施の形態に限定されるものではない。

【0048】

【実施例】実施例1～10

超純水に塩酸を添加しpHを3に調整した酸性水70 kgを混合機（シェアミキサー）の混合タンク中に入れ、高剪断力を加えながら、表1に示す性状（比表面積、一次粒子径、嵩密度）のフュームドシリカ70 kg（フュームドシリカ濃度として50 wt %）を順次加えて混合し混合物1を調製した。なお、シェアミキサーとしては、特殊機化工業社製HDM-250を使用した。次いで、混合物1を0.8 m² 容量のタンクに移し、その粘度が表1に示す値となる量の超純水を加え、強撹拌機（ホモジナイザー）により、低剪断状態で10分間高速撹拌（強撹拌）した。その後、さらにフュームドシリカの濃度が25 wt %となる量の超純水を加え混合物2を調製した。次に、混合物2を高速撹拌しながら、pHが11になるように予め秤量しておいた量の水酸化カリウムを一気に添加し、しばらく撹拌した後、フュームドシリカ濃度が12 wt %になるように超純水を加えて希釈し、混合物3を調製した。さらに、日本ボール（株）社製の目開き10 μmのアブソリュート型フィルターを用いて混合物3を濾過することで、実施例1～10の各研磨用組成物を調製した。

【0049】比較例1

超純水に塩酸を添加しpHを3に調整した酸性水70 kgをシェアミキサーの混合タンク中に入れ、高剪断力を加えながら、比表面積90 m² /g、嵩密度80 g/Lのフュームドシリカ70 kg（フュームドシリカ濃度として50 wt %）を順次加えて実施例1と同様にして混合した。その後しばらく混合したが、その混合物は非常に高い粘度を有していた。次に、水酸化カリウムを添加し混合したが、その混合物は流動性のある状態には至らなかったため、調整を中止した。

【0050】比較例2

超純水に塩酸を添加しpHを3に調整した酸性水70 kgをシェアミキサーの混合タンク中に入れ、高剪断力を加えながら、比表面積70 m² /g、嵩密度100 g/Lのフュームドシリカ70 kg（フュームドシリカ濃度として50 wt %）を順次加えて実施例1と同様にして混合し、混合物4を調製した。次に、混合物4を高速撹拌（強撹拌）しながら、pHが11になるように予め秤量しておいた量の水酸化カリウムを一気に添加し、しばらく撹拌した後、フュームドシリカ濃度が12 wt %となるように超純水を加えて希釈し、混合物5を調製した。さらに、日本ボール（株）社製の目開き10 μmのアブソリュート型フィルターを用いて混合物5を濾過することで、比較例2の研磨用組成物を調製した。

【0051】実施例1～10および比較例2の各研磨用

組成物について、平均凝集粒子径、調製直後および室温にて30日間経過後の巨大凝集粒子数を測定するとともに、研磨試験を実施した。なお、上記測定および研磨試験の条件は、以下通りである。

〔平均凝集粒子径〕MATEC APPLIED SC

〔研磨試験〕

研磨機	AVANTI 472 (Westech社製)
研磨時間	3分間
被研磨物	8インチP-TEOS膜Wafer
研磨パッド	IC-1000 perforated/Suba400 (Rodel社製)
プラテン回転数	35rpm
キャリアー回転数	70rpm
荷重	7.0psi
研磨用組成物供給量	150ml/min

研磨後、ウェーファーを順次洗浄、乾燥した後、光学式膜厚測定器である大日本スクリーン社製Lambdaエースを用い、研磨によるウェーファーの膜厚減を49点測定することにより、各被研磨物に対する単位時間(分)当たりの研磨量(研磨速度)を求めた。また、研磨後のウェーファーにおいては、日立電子エンジニアリング社製レーザー表面検査装置LS-6000を使用し、スクラッチ数を観測した。

【0052】また、研磨試験の判定基準は以下の通りである。

〔研磨速度〕

- ◎：研磨速度が2000Å/min以上
- ：研磨速度が1500～2000Å/min未満
- ×：研磨速度が1500Å/min未満

〔スクラッチ〕

- ◎：スクラッチの数が100本未満
- ：スクラッチの数が100～300本未満
- ×：スクラッチの数が300本以上

〔総合判定〕

- ◎：研磨速度およびスクラッチの判定がいずれも「◎」
 - ：研磨速度またはスクラッチの判定のいずれかが但し研磨速度またはスクラッチの判定が×でないこと
 - ×：研磨速度またはスクラッチの判定のいずれかが×あるいは調製困難もしくは安全性に問題がある場合
- 前記測定結果、研磨試験結果および判定結果を表1に示す。

【0053】

【表1】

IENCES社製 CHDF-2000により測定。

〔巨大凝集粒子数〕Particle Sizing System社製AccuSizer model 780により測定。

	フュームドシリカ		第2の混合物		研磨用組成物		巨大凝集粒子数		研磨速度		スクラッチ数		備考	総合 判定
	比表面積 [m ² /g]	一次粒子径 [nm]	濃度 [g/L]	粘度 [cP]	pH	平均凝集粒子径 [nm]	調整直後 30日経過後	調整直後 30日経過後	調整直後 30日経過後	調整直後 30日経過後	調整直後 30日経過後	調整直後 30日経過後		
実施例1	82	44	83	1300	11.1	152	348000	552000	2470	2450	163	180		○
実施例2	71	38	80	1430	11.0	145	401200	560300	2430	2410	89	82		○
実施例3	95	28	82	1620	10.9	138	332600	492000	2390	2350	35	32		○
実施例4	108	25	77	1670	11.1	135	285900	385000	2100	2130	32	34		○
実施例5	132	21	86	1730	109.0	132	357000	452000	1820	1850	33	35		○
実施例6	91	30	65	1660	11.0	137	304500	983400	2260	2300	72	123		○
実施例7	91	30	73	1630	11.0	135	313000	492400	2350	2360	42	45		○
実施例8	91	30	85	1640	11.1	138	328400	484610	2370	2390	38	35		○
実施例9	91	30	94	1580	11.1	133	345200	508500	2390	2400	33	31		○
実施例10	72	38	120	1480	11.0	143	397600	502300	2400	2410	40	45		○
比較例1	90	30	80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	混合困難	×
比較例2	70	39	100	15750	11.0	140	636800	3375000	2290	2240	327	350	研磨性能低い	×

【0054】表1から明らかなように、実施例1～10はいずれも、比較例2に比べスクラッチが少なく、特にフュームドシリカの比表面積が70m²/g以上である実施例2～10については、スクラッチ数が極めて少ないことがわかる。また、実施例5は、研磨速度に関し比較例2に比べ小さい値を示した。このため、フュームドシリカの比表面積は110m²/g以下のものが好ましいことがわかる。但し、総合評価において実施例1～10はいずれも比較例2よりも優れていることがわかる。

【0055】次に、実施例6～9においてフュームドシ

リカの嵩密度について比較すると、70g/L未満である実施例6は、製造直後および製造後30日経過後ともに、スクラッチおよび巨大凝集粒子数について実施例7～9と比べて多く、また嵩密度が大きくなるほどスクラッチが減少し、研磨速度も大きくなっていることがわかる。しかしながら、嵩密度が120g/Lのフュームドシリカは一般に市販されていないため、70～120g/Lのものを使用することが好ましい。

【0056】なお、比較例1は、比表面積が90m²/gで、嵩密度が80g/Lのフュームドシリカを用いたが、その調製工程においてフュームドシリカ濃度が50wt%のままでは流動性が得られず、研磨用組成物が得られなかった。これは、第二の混合物形成過程を省略したことによりフュームドシリカ表面の安定化が不十分であったことが原因と考えられる。また、比較例2は、比較例1に比べて比表面積の低いフュームドシリカを用いることによって流動性は得られたが、製造後30日経過後の巨大凝集粒子数が製造直後の5.3倍にまで増加し、またスクラッチ数も300個以上発生した。よって、比較例2は分散性が悪く研磨性能の低いものであることがわかる。

【0057】実施例11～28ならびに比較例3～5、8、10、12および13

超純水に添加する塩酸の量を変化させ、pHを表2に示す値に調整した酸性水70kgをシェアミキサーの混合タンク中に入れ、高剪断力を加えながら、比表面積95m²/g、嵩密度100g/Lのフュームドシリカを表2に示す濃度となるよう順次加えて混合し、混合物6を調製した。次いで、混合物6を0.8m²容量のタンクに移し、その粘度が表2に示す値となる量の超純水を加え、ホモジナイザーにより、低剪断状態で表2に示す時間高速攪拌した。その後、さらに表2に示すフュームドシリカの濃度となる量の超純水を加え混合物7を調製した。次に、混合物7を高速攪拌（強攪拌）しながら、pHが表2に示す値となるように予め秤量しておいた量の水酸化アンモニウムを一気に添加し、しばらく攪拌した後、フュームドシリカ濃度が12wt%となるように超純水を加えて希釈し、混合物8を調製した。さらに、日本ポール（株）社製の目開き10μmのアブソリュート型フィルターを用いて混合物8を濾過することで、実施例11～28ならびに比較例3～5、8、10、12および13の各研磨用組成物を調製した。

【0058】比較例6、7、9および11

超純水に塩酸を添加しpHを3に設定した酸性水70kgをシェアミキサーの混合タンク中に入れ、高剪断力を加えながら、比表面積95m²/g、嵩密度100g/Lのフュームドシリカ163.3kg（フュームドシリカ濃度として70wt%）を順次加えて実施例1と同様に混合した。その後しばらく混合したが、その混合物は流動性のある状態には至らず、実質固体状態となっ

たため調製を中止した。また、比較例7, 9および11については、実施例11~28等の調製において混合物6の粘度を変える以外は実施例11~28等と同様の手法で調製した。そして、日本ボール(株)社製の目開き10 μ mのアブソリュート型フィルターを使用した。混合物8を濾過することができず、研磨用組成物が得られなかった。

【0059】実施例11~28および比較例3~13の各研磨用組成物について、実施例1~10および比較例2と同様、平均凝集粒子径、調製直後および室温にて30日間経過後の巨大凝集粒子数を測定するとともに、研磨試験を実施した。その結果を表2に示す。

【0060】

【表2】

試料番号	酸性水のpH	第10の混合液濃度 [wt%]	第20の混合液粘度 [cPa]	研磨用組成物中の成分濃度 [wt%]	pH	平均凝集粒子径 [nm]	巨大凝集粒子数 [個/0.1m ²]	研磨速度 [A/min]	スクラッチ数 [個]		備考	総合判定
									調製直後	30日経過後		
実施例11	2.0	50	1300	10	10	130	515000	2410	2390	35	38	○
実施例12	3.2	50	1320	10	10	137	335400	2380	2400	31	32	○
実施例13	3.8	50	1330	10	10	132	304400	2280	2310	43	41	○
実施例14	4.0	50	1630	10	10	136	320500	2280	2270	132	154	○
実施例15	3.0	40	1550	10	10	155	315300	2400	2380	40	44	○
実施例16	3.0	50	1530	10	10	132	335300	2330	2350	33	31	○
実施例17	3.0	60	1710	10	10	125	265400	2310	2320	31	35	○
実施例18	3.0	50	10000	10	10	134	333400	2380	2350	36	38	○
実施例19	3.0	50	1000	10	10	136	342800	2430	2400	31	35	○
実施例20	3.0	60	2	10	10	135	335440	2310	2320	35	38	○
実施例21	3.0	50	1500	5	10	139	339200	2330	2320	40	41	○
実施例22	3.0	50	1770	10	10	135	347100	2210	2300	37	35	○
実施例23	3.0	50	1620	10	10	135	347600	2290	2230	34	41	○
実施例24	3.0	50	1720	10	10	136	342200	2260	2330	35	38	○
実施例25	3.0	50	1660	10	10	139	372400	2400	2410	34	36	○
実施例26	3.0	60	1580	10	10	137	334500	2390	2300	31	35	○
実施例27	3.0	50	1610	10	10	139	433700	2380	2360	45	45	○
実施例28	3.0	60	1480	10	10	136	334400	2560	2540	39	40	○
比較例3	1.5	50	1250	10	10	140	374500	2250	2210	40	43	×
比較例4	5.1	50	1790	10	10	139	266300	2320	2350	300	342	×
比較例5	3.0	35	1340	10	10	216	875800	2330	2340	148	388	×
比較例6	3.0	70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	×
比較例7	3.0	50	11000	10	10	138	—	—	—	—	—	×
比較例8	3.0	50	1.5	10	10	137	347800	1490	1620	50	32	×
比較例9	3.0	50	1670	3	10	137	—	—	—	—	—	×
比較例10	3.0	50	1590	10	5	137	342800	1400	1360	32	35	×
比較例11	3.0	50	1450	10	42	—	—	—	—	—	—	×
比較例12	3.0	50	1540	10	10	141	64	—	—	—	—	×
比較例13	3.0	50	1510	10	32	135	—	—	—	—	—	×

【0061】表2から明らかなように、フュームドシリカを添加する前の酸性水のpHが2未満である比較例3は、研磨性能は良好であったが、酸性水を調製するための塩酸およびアルカリ性に調整の際の水酸化アンモニウムの使用量が多く、取扱者の安全性およびコスト面で好ましくない。また酸性水のpHが4を超える比較例4は、スクラッチが多数発生していることがわかる。これ

に対し、酸性水のpHが2~4の実施例11~28は、製造後30日経過した後の巨大凝集粒子の増加が少なく、フュームドシリカの凝集および研磨用組成物のゲル化が発生しておらず、かつ研磨性能が良好であることがわかる。

【0062】また、フュームドシリカの濃度が40wt%未満の比較例5の場合は、高剪断力によるフュームド

シリカの鎖構造が十分に切断されていないため、平均凝集粒子径が大きく、巨大凝集粒子数も多く、300個以上のスクラッチが発生した。さらに、フュームドシリカの濃度が60wt%を越える比較例6の場合は、実質固体状態となったため、研磨用組成物を調製することができなかった。これに対し、フュームドシリカの濃度が40~60wt%の実施例11~28は、組成物の調製上問題は見られなかった。

【0063】高剪断力による混合後に、十分な水を加えない（粘度が10000cpsを越えた）比較例7は、低粘度状態で十分に攪拌されないためフュームドシリカの粒子が十分に分散しておらず、フィルターで濾過することができなかった。また、粘度が2cps未満の比較例8は、水を過剰に入れるため、最終的に得られた研磨用組成物中におけるフュームドシリカの濃度が10wt%未満となり、研磨速度は2000Å/min未満と小さくなってしまった。これに対し、粘度が2~10000cpsの実施例11~28は、低粘度状態でフュームドシリカの粒子を十分に分散させることができるとともに、最終的に得られた研磨用組成物中におけるフュームドシリカ濃度も10wt%以上となり、研磨性能も良好であることがわかる。

【0064】低剪断力による攪拌時間が5分間に満たない比較例9は、フュームドシリカの粒子が十分に分散していないため、フィルターで濾過できず研磨用組成物が得られなかった。これに対し、低剪断力による攪拌を少なくとも5分間行った実施例11~28は、フュームドシリカの粒子が十分に分散した研磨用組成物が得られるため、研磨性能も良好であった。

【0065】水酸化アンモニウムを混合する前のフュームドシリカの濃度が10wt%未満である比較例10は、研磨用組成物のフュームドシリカ濃度も10wt%未満になってしまうため、研磨速度が小さくなってしまった。また、水酸化アンモニウムを混合する前のフュームドシリカの濃度が38wt%を越える比較例11は、水酸化アンモニウムを混合する際にフュームドシリカの再凝集が発生し、フィルターで濾過ができず、研磨用組成物が得られなかった。これに対し、水酸化アンモニウムを混合する前のフュームドシリカの濃度が10~38wt%の実施例11~28は、前述のフュームドシリカの再凝集が発生することなく、フィルターで濾過を容易に行うことができ、研磨性能も良好であった。

【0066】水酸化アンモニウムを混合した後のpHが9未満である比較例12は、水酸化アンモニウムを添加する過程でゲル化が発生し、フィルターで濾過することができず研磨用組成物が得られなかった。また、水酸化アンモニウムを混合した後のpHが12を越える比較例13は、フュームドシリカが徐々に溶解し、安定した研磨性能が得られなかった。これに対し、水酸化アンモニウムを混合した後のpHが9~12である実施例11~

28は、水酸化アンモニウムを添加する過程でゲル化はみられず分散性が優れていることがわかる。また、フュームドシリカが溶解することなく、安定した研磨性能が得られた。

【0067】

【発明の効果】以上のように本発明に係る研磨用組成物の製造方法は、予めpHを2~4に調整した水中に、高剪断力を与えつつ、フュームドシリカの濃度が40~60wt%になるまで添加・混合し、次いで水を加えて粘度が2~10000cpsの範囲内になるように調整し、これを低剪断状態で少なくとも5分間攪拌し、フュームドシリカの濃度が10~38wt%になるまで水を加え、さらに強攪拌下でpHが9~12になるまで塩基性物質を加える方法である。これにより、長期に亘ってゲル化せずまた巨大凝集粒子も増加しない安定な分散性を有し、研磨性能に優れた研磨用組成物を製造することができる。

【0068】また、本発明に係る研磨用組成物の製造方法は、半導体デバイスの平坦化工程に用いられる研磨用組成物の製造方法であるので、特に層間絶縁膜の平坦化において研磨用組成物の効果が発揮できる。

【0069】さらに、本発明に係る研磨用組成物の製造方法は、pHを2~4に調整する酸性物質として、塩酸を用いる方法であるので、フュームドシリカの残留塩素が考慮され、pHの調製が困難となったり、複数の電解質が混在することによりフュームドシリカの表面状態を不安定にするおそれがない。

【0070】本発明に係る研磨用組成物の製造方法は、比表面積が70~110m²/g、かつ、嵩密度が70g/L以上のフュームドシリカを水中に分散させる方法であるので、フュームドシリカが水に馴染みやすく水中への分散が効率的に進み、フュームドシリカの解しおよび解砕が容易となるとともに、良好な研磨速度が得られ、またスクラッチを抑制することができる研磨用組成物を製造することができる。

【0071】また、本発明に係る研磨用組成物の製造方法は、塩基性物質として、水酸化カリウムまたは水酸化アンモニウムのいずれかを用いる方法であるので、混合物をpH2~4の酸性領域における安定状態からpH9~12のアルカリ性領域における安定状態に、途中フュームドシリカ粒子を再凝集させることなく短時間に移行させることができる。

【0072】本発明に係る研磨用組成物の製造方法は、強攪拌下で塩基性物質を加えた後、目開き10μm以下のフィルターで濾過する方法であるので、製造工程で進入した異物やフュームドシリカの凝集粒子を排除することができ、被研磨物に対するスクラッチの発生を抑えることができる研磨用組成物を製造することができる。

【0073】本発明に係る研磨用組成物の製造方法は、フュームドシリカの平均凝集粒子径を100~180nm

mとする研磨用組成物を製造する方法であるので、良好な研磨性能および分散性を実現できる研磨用組成物を製造することができる。

【0074】また、本発明に係る研磨用組成物の製造方法は、製造直後における0.5 μ m以上のフュームドシリカの凝集粒子数を500000個/0.1mL以下とする研磨用組成物を製造する方法であるので、スクラッチの発生を抑えることができる研磨用組成物を製造する

ことができる。

【0075】さらに、本発明に係る研磨用組成物の製造方法は、製造後、室温にて30日間放置した時に、0.5 μ m以上のフュームドシリカの凝集粒子数が、製造直後におけるその2倍以内とする研磨用組成物を調製する方法であるので、長期に亘って安定な分散性を有し、スクラッチの発生を抑えることができる研磨用組成物を製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード(参考)
H 0 1 L 21/306		H 0 1 L 21/306	M
(72)発明者 伊奈 克芳		Fターム(参考)	3C058 AA07 CB02 CB03 CB10 DA02
愛知県西春日井郡西枇杷島町地領2丁目1			DA17
番地の1 株式会社フジインコーポレー			4G072 AA28 AA38 CC18 GG02 GG03
テッド内			HH17 JJ11 JJ21 LL06 MM02
			MM22 PP17 TT01 TT05 UU30
			5F043 AA29 DD16 DD30 FF07 GG10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.